



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06263957 A**(43) Date of publication of application: **20 . 09 . 94**

(51) Int. Cl.

C08L 51/04
C08F 6/00
C08F279/02
//(C08L 51/04 , C08L 57:00)

(21) Application number: **03294535**(22) Date of filing: **11 . 11 . 91**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(72) Inventor: **MATSUMOTO YOSHIJI**
MORIMOTO MASARU**(54) PRODUCTION OF RUBBER-CONTAINING GRAFT COPOLYMER PARTICLE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject particles excellent in powder characteristics, useful for upscaling of automatic metering and transport line by incorporating a specified amount of a specific rigid inelastic polymer latex in the wet powder prepared by coagulating and dehydrating a rubber-contg. graft copolymer latex and then by drying the resultant mixture.

CONSTITUTION: The objective particles can be obtained by incorporating, without coagulating, 0.1-10 (pref.

1-3) pts.wt. of a latex of a rigid inelastic polymer $\cong 25^{\circ}\text{C}$ in glass transition temperature prepared by emulsion polymerization of pref. methyl methacrylate or ethyl acrylate into wet powder prepared by coagulating and dehydrating a latex of a rubber-contg. graft copolymer (e.g. NBS resin, ABS resin) prepared by graft copolymerization of 5-60 (pref. 10-50)wt.% of a rigid polymer-forming monomer in the presence of a rubber latex obtained by emulsion polymerization of 40-95 (pref. 50-90)wt.% of a rubber component (e.g. butadiene, isoprene as a skeletal polymer and then drying the resultant mixture.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263957

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y	7308-4 J		
C 0 8 F 6/00	M F U	7242-4 J		
279/02	M Q P	7308-4 J		
// (C 0 8 L 51/04				
57:00)		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-294535

(22)出願日 平成3年(1991)11月11日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 松本 好二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 森本 勝

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54)【発明の名称】 ゴム含有グラフト共重合体粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 粉体流動性、耐ブロッキング性等の粉体特性
の優れたゴム含有グラフト共重合体の製造方法を得る。

【構成】 ゴム含有グラフト共重合体のラテックスを凝
固し、脱水した湿粉に、ガラス転移温度25℃以上の硬
質非弾性重合体ラテックスを特定量混合し、乾燥する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム含有グラフト共重合体ラテックスを凝固し、脱水した湿粉にガラス転移温度25℃以上の硬質非弾性重合体ラテックス0.1～10重量部（固形分として）を混合し乾燥することを特徴とする粉体特性の優れたゴム含有グラフト共重合体粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-スチレン共重合体等の硬質樹脂やエンジニアリングプラスチックと呼ばれるポリカーボネート、PET、PBT、ポリアセタール等の樹脂の耐衝撃性を改質する粉体特性の優れた、ゴム含有グラフト共重合体粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-スチレン共重合体等の硬質樹脂やエンジニアリングプラスチックと呼ばれるポリカーボネート、PET、PBT、ポリアセタール等の樹脂はその耐衝撃性を改質する目的のために、ゴム含有グラフト共重合体をブレンドすることがよく知られている。ゴム含有グラフト共重合体は、一般には乳化重合によって製造されたラテックスを酸や塩等で凝固させた後、脱水、乾燥により通常粉体粒子として得る。

【0003】しかしながら、これらの粉体粒子は、貯蔵中にブロッキングを起こしたり粉体流動性が悪いために輸送ラインが詰まる等の問題を引き起こしやすい。また、混合相手樹脂の耐衝撃性を向上させるためにゴム含有グラフト共重合体のゴム含有量を増やした場合、その傾向は更に大きくなり不都合なものとなる。

【0004】従って、最近では粉体の自動計量や輸送ラインの大型化に伴い、耐ブロッキング性、粉体流動性等の粉体特性の改良が強く要望されている。このようなことから従来よりゴム含有グラフト共重合体粒子の粉体特性を改良する方法が種々検討されている。例えば、ゴム含有グラフト共重合体の粉体粒子に微粉状のシリカ、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、二酸化チタン、種々の金属石鹸等を添加する方法や特開昭64-2644号公報に開示されているように滑剤を添加する方法が知られている。

【0005】しかしながらこれらの方法では粉体特性の改良効果が不十分であったり、あるいは改良効果が認められるものでもゴム含有グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果を阻害したり、透明性、加工性、熱安定性を損なう等の問題がある。

【0006】また別の方法では、特公昭58-48584号公報に粉体特性改良用の低ゴム含量のグラフト共重合体を高ゴム含量のグラフト共重合体にスラリー状態で混合する方法が開示されている。

【0007】ところがこの方法では、粉体特性改良用共重合体がゴム成分を含むために使用する高ゴム含有グラフト共重合体の物性に悪影響は及ぼさないものの、その粉体特性を改良する効果は不十分なものに留まっている。

【0008】更に、前記公告公報中の比較例3において、1段目にスチレンとメチルメタクリレートの混合物を重合し、2段目にメチルメタクリレートを重合して得られるゴム成分を含まない硬質非弾性2段重合体をゴム含有グラフト共重合体にスラリー状態で混合して得た耐衝撃性改質剤をポリ塩化ビニル樹脂に配合した場合の例が開示されているが、このような組成の重合体をスラリー状態で混合したものでは、得られる変性されたゴム含有グラフト共重合体をポリ塩化ビニル樹脂に配合したときにフィッシュアイが多数発生したり、耐衝撃性が低下してしまうことが例示されており、ゴム含有グラフト共重合体の混合相手樹脂に対する改良効果は不十分なものであることが記載されている。

【0009】更に別の方法として、特公昭61-57341号公報や特開昭58-1742号公報に硬質非弾性重合体をゴム含有グラフト共重合体にスラリー状態で混合することが開示されている。しかしながら、このような重合体を用いて、スラリー状態で混合するかぎりにおいては特公昭58-48584号公報の比較例3に記載されているのと同様に、変性されたゴム含有グラフト共重合体をポリ塩化ビニル樹脂に配合した場合にフィッシュアイが発生したり、更には耐衝撃性も悪化させる場合があるというような不都合なことが生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記のようにゴム含有グラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として、混合相手樹脂に配合した場合のフィッシュアイの発生をほとんど起こすことなく、かつ耐衝撃性、透明性、加工性、を損なうことなく、粉体特性を十分に改良する方法はいまだ見出されていないのが現状である。

【0011】本発明者らは以上のような性能に優れた耐衝撃性改質剤を得るべく、鋭意検討を重ねた結果、特定の状態のゴム含有グラフト共重合体に特定のガラス転移温度をもつ硬質非弾性重合体ラテックスを配合することによって所期の目的を達成しうることを見出し本発明に到達した。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明はゴム含有グラフト共重合体のラテックスを凝固し、脱水した湿粉にガラス転移温度25℃以上の硬質非弾性重合体ラテックス0.1～10重量部（固形物として）を混合し、乾燥することを特徴とする粉体特性の優れたゴム含有グラフト共重合体粒子の製造方法にある。

【0013】本発明に用いられるゴム含有グラフト共重合体としては、代表的なものとして、MBS樹脂、AB

10

20

30

40

50

S樹脂、MABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、MES樹脂やポリオルガノシロキサンゴムグラフト重合体が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】以下に、ゴム含有グラフト共重合体としてMBS樹脂を用いた場合の、樹脂の製造法の一例を示す。幹ポリマーとなるゴム成分を、目的とするゴム含有グラフト共重合体の全重量に基き40～95重量%、好ましくは50～90重量%の範囲で乳化重合し、次に得られたゴムラテックスの存在下に硬質重合体を形成する単量体を、目的とするゴム含有グラフト共重合体の全重量に基き5～60重量%、好ましくは10～50重量%の範囲で1段、または多段でグラフト重合して得られたものを使用することができる。

【0015】幹ポリマーとなるゴム成分を形成する重合体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系重合体、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル系重合体、ポリオルガノシロキサン系重合体、またはこれらと共重合可能な他の単量体との共重合体等を挙げることができる。更には、これら重合体を製造する際に架橋剤を用いて架橋した重合体や連鎖移動剤を用いて重合度を調整した重合体等を挙げることができる。

【0016】共重合可能な他の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物などが挙げられる。

【0017】更に架橋剤としてはジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートなど、連鎖移動剤としてはt-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等を用いることができる。

【0018】次に幹ポリマーであるゴム成分にグラフトさせる単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物；塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニルなどが挙げられる。これらの単量体は単独で、または2種以上組合わせて用い、1段または多段でグラフト重合する。

【0019】更にグラフト重合する際に架橋剤、連鎖移動剤を使用することもできる。これら架橋剤および連鎖

移動剤としては上述したものを適宜使用することができる。

【0020】次にゴム含有グラフト共重合体に添加する硬質非弾性重合体について詳しく説明する。

【0021】本発明で用いられる硬質非弾性重合体は25℃以上のガラス転移温度（以下、T_gと記す）、好ましくは50℃以上のT_gを有するものである。T_gが25℃未満の硬質非弾性重合体では、ゴム含有グラフト共重合体に対する粉体特性改良効果が小さくなり好ましくない。本発明で用いられる硬質非弾性重合体は25℃以上のT_gを有していれば1段重合体でも多段重合体でも使用可能である。

【0022】また、硬質非弾性重合体の組成についても特に規制されないが、好ましい単量体としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物等が挙げられる。特に好ましくはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、スチレンである。

【0023】本発明で用いられる硬質非弾性重合体は乳化重合によって得られる。乳化剤としては公知のものを用いることができ、例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、又、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤さらにアルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤を使用することができる。

【0024】以下の説明においてゴム含有グラフト共重合体に硬質非弾性重合体を配合したものを便宜上「変性ゴム含有グラフト共重合体」と称する。

【0025】次にゴム含有グラフト共重合体に硬質非弾性重合体を添加する方法について説明する。

【0026】ゴム含有グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果を低下させることなく、又、変性ゴム含有グラフト共重合体の混合相手樹脂としてポリ塩化ビニル樹脂を使用した場合、フィッシュアイを発生することなく、かつゴム含有グラフト共重合体に対する粉体特性を改良する十分な効果を得るためには、ゴム含有グラフト共重合体ラテックスを通常の方法に従って凝固し、脱水して得られた湿粉に硬質非弾性重合体のラテックスを凝固させることなく該湿粉に混合し、乾燥させることが必須である。

【0027】本発明においては、ゴム含有グラフト共重合体がラテックスでも、スラリーでもなく湿粉であるこ

とが重要である。ゴム含有グラフト共重合体のラテックスに硬質非弾性重合体のラテックスやスラリーを添加してもゴム含有グラフト共重合体に対する粉体特性の改良効果が低下する傾向となり好ましくない。

【0028】又、ゴム含有グラフト共重合体のスラリーに硬質非弾性重合体のスラリーを添加するか又は該グラフト共重合体のスラリーに硬質非弾性重合体のラテックスを添加し、該グラフト共重合体のスラリー中で凝固させ、スラリーとし、結果としてスラリー状で混合する方法では、得られる変性ゴム含有グラフト共重合体の混合相手樹脂としてポリ塩化ビニル樹脂を使用した場合、フィッシュアイが多数発生してしまい好ましくない。

【0029】これらの理由としては、ゴム含有グラフト共重合体の粉体粒子の表面を硬質非弾性重合体の乳化粒子がその大きさでおおいコロのような役目を果たすことにより該グラフト共重合体粒子とおしの粘着性を減少させ、その粉体特性を改良し、かつ、硬質非弾性重合体粒子の大きさが非常に小さいためフィッシュアイとなりえないものと考えられる。

【0030】ところがゴム含有グラフト共重合体がラテックスであれば、硬質非弾性重合体をラテックスやスラリーで添加しても、凝固する際に該グラフト共重合体粒子の中に該多段重合体粒子が取り込まれてしまい、該グラフト共重合体粒子の表面を覆う該重合体粒子が極端に少なくなるために、該グラフト共重合体に対する粉体特性を改良する効果が非常に小さくなってしまふものと思われる。

【0031】又、ゴム含有グラフト共重合体のスラリーに硬質非弾性重合体のスラリーを添加するか又は該グラフト共重合体のスラリーに硬質非弾性重合体のラテックスを添加し、該グラフト共重合体のスラリー中で凝固させ、スラリーとし、結果としてスラリー状で混合するというような方法では、該グラフト共重合体に対する粉体特性は改良できてもゴム含有グラフト共重合体の表面をおおう硬質非弾性重合体粒子のサイズが大きくなるためにフィッシュアイの原因となってしまい好ましくない。

【0032】本発明の実施に際しては、ゴム含有グラフト共重合体の湿粉100重量部（固形分として）に添加する硬質非弾性重合体（B）の量（固形分として）は0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、更に好ましくは1～3重量部である。該重合体（B）の添加量が0.1重量部未満であるとゴム含有グラフト共重合体に対する粉体特性を改良する効果は小さく、不充分なものとなってしまい、又、10重量部を超えるとゴム含有グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果が低下してし*

1, 3ブタジエン（Bd）
スチレン（St）
ジビニルベンゼン
硫酸第一鉄
ピロリン酸ソーダ

* まい好ましくない。

【0033】本発明の粉体特性に優れた変性ゴム含有グラフト共重合体は耐衝撃性改質剤として塩化ビニル系樹脂、塩素化塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、メチルメタクリレート系樹脂、アクリルニトリルスチレン系共重合体樹脂などの非弾性硬質樹脂、更にはポリカーボネート、PET、PBT、ポリアセタールなどの各樹脂100重量部に対し、通常1～40重量部の比率で混合し使用される。

【0034】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」は特に指定がないかぎり、「重量部」を表わす。

【0035】評価方法は下記のように行なった。

1. 粉体流動性

JIS-K-6721で用いられるカサ比重測定器に樹脂粉体50gを入れ、ダンパーを外した際の流動状態を目視で観察

◎ 極めて良好
○ かなり良好
△ 良好
× 不良
×× 極めて不良

【0036】2. 耐ブロッキング性

円筒の容器に樹脂粉体を10g入れ、30℃で0.175kg/cm²の圧力を2時間かける。できたブロックをマイクロ型電磁振動ふるい器（筒井理化製）で振動を与え、ブロックが60%破碎する時間（秒）を測定した。

【0037】3. 耐衝撃性

錫系安定剤を含むポリ塩化ビニル樹脂コンパウンド100部に対し、ゴム含有グラフト共重合体、または変性ゴム含有グラフト共重合体を10部添加。このコンパウンドを25mmφ押出し機で、異型押出しをし、試片を得た。アイゾット強度の測定はASTM-D256-87に基づいて評価した。

【0038】4. フィッシュアイ数

上記3. で示したコンパウンドを用い30mmφ押出し機で、0.1mm厚のフィルムを押出し、これから10cm×7cmの短尺フィルムを切り出し、該短尺フィルム中のフィッシュアイ数を測定した。

【0039】実施例1

1) ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体（A-1）の製法

80部
20部
1部
0.006部
0.6部

7	8
ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド	0.4部
デキストローズ	0.4部
オイレン酸カリウム	1部
脱イオン水	200部

【0040】上記組成の各仕込み成分を耐圧オートクレーブ中に仕込み、攪拌しながら、50℃で48時間反応させてブタジエン系ゴム重合体ラテックスを製造した

(重合率98%)。このブタジエン系ゴム重合体ラテックス70部(固形分として)に塩化ナトリウム1部を添加後メチルメタクリレート13部、エチルアクリレート2部、クメンヒドロペルオキシド0.045部からなる混合単量体とホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.06部を添加し、70℃で第1段目のグラフト重合を2時間行なった。その後、前段階で得られた重合体の存在下で第2段目のグラフト重合としてスチレン15部、クメンヒドロペルオキシド0.06部の混合単量体を添加後、70℃で第2段目のグラフト重合を3時間行ない、ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)のラテックス(固形分100部)を得た。

【0041】2)硬質非弾性重合体(B-1)の製法
攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート95部、ブチルアクリレート5部、n-オクチルメルカプタン0.02部から成る混合物を仕込み、容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌して重合し硬質非弾性重合体(B-1)ラテックスを得た。

【0042】3)ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)と硬質非弾性重合体(B-1)の混合
上記1)で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)のラテックス100部(固形分として)を40℃で0.2重量%の塩酸水溶液500部に攪拌しながら添加し、凝析した。このスラリーを80℃に昇温して固化したあと、脱水し、湿粉を得た。この湿粉に上記2)で調製した硬質非弾性重合体(B-1)のラテックス2部(固形分として)を添加、混合し、その後乾燥して変性ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体樹脂粉体を得た。

【0043】比較例1

実施例1の1)で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)のラテックス100部(固形分として)を40℃で0.2重量%の硫酸水溶液500部に攪拌しながら添加し、凝析してスラリーとした。そのスラリー単独を80℃に昇温して固化した後、脱水し、乾燥して樹脂粉体を得た。

【0044】比較例2

実施例1の1)で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)ラテックスと硬質非弾性重合体(B-1)ラテックスをそれぞれラテックス状態でブレ

ンドした後、40℃の0.2%の硫酸水溶液で凝析し、80℃で固化、脱水、乾燥して樹脂粉体を得た。なお、ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)100部に対する硬質非弾性2段重合体(B-1)の添加部数が2部になるようにした。

【0045】比較例3

実施例1の1)で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)ラテックスと実施例1の2)で調製した硬質非弾性2段重合体(B-1)ラテックスをそれぞれ別々に40℃の0.2重量%の硫酸水溶液で凝析して得たスラリー同志を混合し、80℃に昇温して固化した後、脱水乾燥して変性ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体樹脂粉体を得た。なお、ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)100部に対する硬質非弾性2段重合体(B-1)の添加部数が2部になるようにした。

【0046】上記実施例1および比較例1~3で得られたそれぞれの樹脂粉体の粉体特性、及びポリ塩化ビニル樹脂に対する耐衝撃性改質剤としての性能を評価した結果を表1に示す。

【0047】表1の結果から明らかなように、比較例1,2では、粉体流動性が著しく悪く、耐ブロッキング性も不良である。

【0048】又、比較例3においては、粉体流動性が良好で耐ブロッキング性も改良されているが変性ゴム含有グラフト共重合体をポリ塩化ビニル樹脂に混合した場合に発生するフィッシュアイの発生は非常に多いものとなってしまう。

【0049】一方、実施例1では、粉体流動性が良好で、ほとんどブロック化しない程、耐ブロッキング性が改良されている事がわかる。又、物性においてもゴム含有グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果と、変性ゴム含有グラフト共重合体をポリ塩化ビニル樹脂に混合して使用した場合に発生するフィッシュアイの発生数は、ともに比較例1と同等であり硬質非弾性重合体添加による悪影響は見られない。

【0050】実施例2~4及び比較例4,5

実施例1の3)のブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体(A-1)と硬質非弾性重合体(B-1)の混合操作において硬質非弾性重合体(B-1)の添加部数を0.3部(実施例2)、5部(実施例3)、9部(実施例4)、0.05部(比較例4)及び15部(比較例5)とした以外は実施例1の3)と同様の操作にて5種類の変性ブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体樹脂粉体を得た。

【0051】これら実施例2~4及び比較例4,5で得

られたそれぞれの樹脂粉体の粉体特性及び塩化ビニル樹脂に対する耐衝撃性改質剤としての性能を評価した結果を表1に示す。

【0052】表1の結果から明らかなように硬質非弾性重合体（B-1）の添加部数が増えるに従って、粉体流動性と耐ブロッキング性は改良されるが、その添加部数が10部を超えると（比較例5）、ゴム含有グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果を低下させてしまう。逆に0.1部未満であると（比較例4）ゴム含有グラフト共重合体に対する粉体特性の改良効果は不十分なものとなってしまう。

【0053】実施例5

攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、スチレン50部、n-オクチルメルカプタン0.1部から成る混合物を仕込み容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌し、重合して硬質非弾性重合体（B-2）ラテックスを得た。

【0054】実施例1の1）で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体（A-1）ラテックス100部（固形分として）と上記で得た硬質非弾性重合体（B-2）ラテックス2部（固形分として）を実施例1の3で示した混合操作と同じ操作で混合した後、乾燥して、変性ブタジエン系ゴム含有グラフト重合体樹脂粉体を得た。

【0055】実施例6

攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート40部、スチレン45部から成る混合物を仕込み容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌し、重合した。引き続きこの反応容器内にメチルメタクリレート10部、エチルアクリレート5部、過硫酸アンモニウム0.05部から成る混合物を1時間に*

* わたって添加し、添加終了後2時間継続攪拌して、重合を終了し、硬質非弾性2段重合体（B-3）ラテックスを得た。

【0056】実施例1の1）で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体（A-1）ラテックス100部（固形分として）と上記で得た硬質非弾性2段重合体（B-3）ラテックス2部（固形分として）を実施例1の3で示した混合操作と同じ操作で混合した後、乾燥して、変性ブタジエン系ゴム含有グラフト重合体樹脂粉体を得た。

【0057】比較例6

攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、ブチルアクリレート50部、n-オクチルメルカプタン0.01部から成る混合物を仕込み容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌し、重合して硬質非弾性重合体（B-4）ラテックスを得た。

【0058】実施例1の1）で調製したブタジエン系ゴム含有グラフト共重合体（A-1）ラテックス100部（固形分として）と上記で得た硬質非弾性重合体（B-4）ラテックス2部（固形分として）を実施例1の3で示した混合操作と同じ操作で混合した後、脱水、乾燥して、変性ブタジエン系ゴム含有グラフト重合体樹脂粉体を得た。

【0059】表1の結果から明らかなように硬質非弾性重合体のT_gが25℃以上であれば1段でも2段でも粉体流動性、耐ブロッキング性は良好であるが（実施例5, 6）T_gが25℃より低い（比較例6）場合には粉体流動性、耐ブロッキング性の改良効果は不十分なものとなってしまう。

【0060】

【表1】

	硬質非弾性重合体 (B)				ゴム含有グラフト 共重合体(A)と 硬質非弾性 重合体(B) の 混合方法	(B) の 添加 部数 (部)	粉 体 流 動 性	耐 ブロッキング 性 (S)	耐 衝撃 性 *)	フィッシュ 74 (個)
	名称	組 成 (部)		T g (℃)						
		1 段 目	2 段 目							
実施例 1	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	2	◎	2	85	12
比較例 1	—	—	—	—	—	—	××	210	91	12
比較例 2	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)のフィッシュ と (B)のフィッシュ	2	××	170	78	15
比較例 3	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)のスラリー と (B)のスラリー	2	◎	4	30	181
実施例 2	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	0.3	○	51	90	11
実施例 3	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	5	◎	加齢化 せず	81	19
実施例 4	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	9	◎	加齢化 せず	59	24
比較例 4	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	0.05	×	180	93	13
比較例 5	B-1	M/B 95 5	—	70	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	15	◎	加齢化 せず	12	34
実施例 5	B-2	M/S 50 50	—	91	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	2	◎	加齢化 せず	77	21
実施例 6	B-3	M/S 40 45	M/E 10 5	79	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	2	◎	5	90	18
比較例 6	B-4	M/B 50 50	—	20	(A)の湿粉と (B)のフィッシュ	2	×	165	89	13

M:メチルメタクリレート B:ブチルアクリレート
E:エチルアクリレート S:スチレン

^{*)}(kg・cm/cm²)

【0061】

【発明の効果】以上述べてきた構成からなる本発明のゴム含有グラフト共重合体粒子の製造方法によれば、該グラフト共重合体の耐衝撃性付与効果、フィッシュアイを*

*悪化させずに粉体流動性、耐ブロッキング性等の粉体特性を改良することができ粉体の自動計量、輸送ラインの大型化に対応できるなど優れた効果を奏する。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】ところがゴム含有グラフト共重合体がラテックスであれば、硬質非弾性重合体をラテックスやスラリーで添加しても、凝固する際に該グラフト共重合体粒子の中に該重合体粒子が取り込まれてしまい、該グラフト共重合体粒子の表面を覆う該重合体粒子が極端に少なくなるために、該グラフト共重合体に対する粉体特性を改良する効果が非常に小さくなってしまうものと思われる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】実施例6

攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート40部、スチレン45部から成る混合物を仕込み容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌し、重合した。引き続きこの反応容器内にメチルメタクリレート10部、エチルアクリレート5部、n

ーオクチルメルカプタン0.005部から成る混合物を1時間にわたって添加し、添加終了後2時間継続攪拌して、重合を終了し、硬質非弾性2段重合体(B-3)ラテックスを得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】比較例6

攪拌機および還流冷却管つき反応器に脱イオン水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート60部、ブチルアクリレート40部、n-オクチルメルカプタン0.01部から成る混合物を仕込み容器内を窒素にて置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温し、2時間加熱攪拌し、重合して硬質非弾性重合体(B-4)ラテックスを得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表1】

	硬質非弾性重合体 (B)				ゴム含有ゲル共重合体 (A) と硬質非弾性重合体 (B) の混合方法	(B) の添加部数 (部)	粉体流動性	耐ブロッキング性 (s)	耐衝撃性 (kg・cm/cm ²)	フィジック (個)
	名 称	組成 (部)		T g (°C)						
		1 段目	2 段目							
実施例 1	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	2	◎	2	85	12
比較例 1		—	—	—	—	—	× ×	210	91	12
比較例 2	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) のフィックスと (B) のフィックス	2	× ×	170	78	15
比較例 3	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) のスリ-と (B) のスリ-	2	◎	4	30	181
実施例 2	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	0.3	○	51	90	11
実施例 3	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	5	◎	ブロック化せず	81	19
実施例 4	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	9	◎	ブロック化せず	59	24
比較例 4	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	0.05	×	180	93	13
比較例 5	B - 1	M / B 95 5	—	92	(A) の湿粉と (B) のフィックス	15	◎	ブロック化せず	12	34
実施例 5	B - 2	M / S 50 50	—	102	(A) の湿粉と (B) のフィックス	2	◎	ブロック化せず	77	21
実施例 6	B - 3	M / S 40 45	M / E 10 5	93	(A) の湿粉と (B) のフィックス	2	◎	5	90	18
比較例 6	B - 4	M / B 60 40	—	20	(A) の湿粉と (B) のフィックス	2	×	165	89	13

M: メチルメタクリレート B: ブチルメタクリレート
E: エチルメタクリレート S: スチレン